

PUB-NO: JP402270981A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02270981 A
TITLE: ELECTROLYTIC OZONE GENERATOR

PUBN-DATE: November 6, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
<u>SHIODA, HIROICHI</u>	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KK O D S	

APPL-NO: JP01092194
APPL-DATE: April 12, 1989

INT-CL (IPC): C25B 9/00; C25B 1/04

ABSTRACT:

PURPOSE: To stably and efficiently generate high-quality ozone over a long period of time by superposing a solid platinum anode and gold cathode provided with vent parts on both surfaces of a specific solid electrolyte film and impressing a specific DC voltage between the two electrodes, thereby electrolyzing water.

CONSTITUTION: The electrode assembly constituted by superposing an electrode body 10 and a mating side electrode body 12 are superposed on both surfaces of the solid electrolyte film 1 and crimping these electrodes by air permeable 'Teflon(R)' plates 11, 13 in pressurized contact therewith is disposed in a water tank 14. A cation exchange membrane of a fluorine system having 100 to 800 μ m thickness is used for the above-mentioned solid electrolyte film 1. The electrode 10 on the anode side thereof has 50% vent parts and in common use as a catalyst formed of solid platinum in the contact part with the solid electrolyte film 1. The mating side electrode body 12 on the cathode side has 50% vent parts and is constituted of gold in the contact part with the solid electrolyte film 1. Water is injected from an inlet 15 into the water tank 14 up to the water surface 16 in which the electrode bodies 10, 12 are submerged. The two electrodes 10, 12 are impressed with 6 to 30V DC voltage via conductors 8, 9 from a power source 20. The water is electrolyzed in this way and the gaseous mixture composed of the ozone and oxygen is taken out of an anode side gas outlet 17 and hydrogen is taken out of a cathode side gas outlet 18.

COPYRIGHT: (C)1990, JP0&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-270981

⑤ Int. Cl.⁵

C 25 B 9/00
1/04

識別記号

3 0 2

庁内整理番号

7139-4K
6686-4K

⑬ 公開 平成2年(1990)11月6日

審査請求 有 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 電解式オゾン発生装置

⑰ 特 願 平1-92194

⑱ 出 願 平1(1989)4月12日

⑲ 発 明 者 塩 田 博 一 東京都港区南青山5丁目4-27-802

⑳ 出 願 人 株式会社オーディーエ 東京都港区南青山5-10-2
ス

㉑ 代 理 人 弁理士 平 井 信

明 細 書

1. 発明の名称

電解式オゾン発生装置

2. 特許請求の範囲

固形電解質膜を直流電圧を印加した正負の電極で挟み、正極側に水を配送して電解オゾンが発生せしめる装置において、

上記固形電解質膜として、厚み100乃至800ミクロンのフッ素系陽イオン交換膜を使用し、

該固形電解質膜の一面陽極側には50%以上の通孔部を持ち固形電解質膜との接触部は固形白金によって構成されている触媒を兼ねた電極体を、他面陰極側には50%以上の通孔部を持ち固形電解質膜との接触部は金によって構成されている触媒を兼ねた相手側電極体を重合し、

上記電極体と相手側電極体とは、両電極間に6

ないし30ボルトの直流電圧を印加する電源装置に導線を介して連結してなることを特徴とする電解式オゾン発生装置。

3. 発明の詳細な説明

『産業上の利用分野』

この発明は、オゾン水を水の電気分解法によって発生する装置に関するものである。

『従来の技術』

固形電解質が燃料電池用として開発され、その後該固形電解質はソーダ電解などに実用されて普及したが、近時、この固形電解質を利用して水を電解し、かつ、その際正極側つまり陽極側に酸素発生を抑える触媒を配すると酸素とオゾンが同時に発生することが見出され、種々の電解式オゾン発生装置が提案されている。

そして、上記触媒には二酸化鉛を使用すること

が最もオゾン発生率を向上することができることが実験の結果明らかになっており、代表的な従来装置は第4図のごとき構成となっている。

すなわち、同図中、1がフッ素系陽イオン交換膜からなる固形電解質膜で、この固形電解質膜は従来30～100ミクロンのものが使用されていた。そして、この固形電解質膜1の一面側には酸素発生を抑える触媒として通気性及び通水性を有した二酸化鉛層2が重合され、また、この二酸化鉛層2の外側には酸化に強い白金かチタン等のポーラス金属板3を重合し、さらに、このポーラス金属板3の外側には、同じくポーラスな集電極板4が重合される。

また、上記固形電解質膜1の他面側も上記と略同一に、内側から二酸化鉛層5、ポーラス金属板6、集電極板7が重合される。

変え、白金を触媒を兼ねた電極として使用する例も発表されているが、オゾン発生効率は二酸化鉛に比較して極端に低く、大電流を流す等の特殊の使用条件では二酸化鉛と同等の効率を得られる例も報告されているが、この白金電極を触媒に兼用して二酸化鉛と同等の効率を得る例では、その効果が数時間単位で極度に劣化してしまい、その原因を追求したところでは過酷な電氣的、温度的エネルギー付与による固形電解質膜の劣化に起因するものであることが判明した。

『目的』

そこで、本発明は上記に鑑みなされたもので、電解によってオゾンを安定して発生することが出来れば、現在主として使用されている放電発生法に比べ装置が簡便であり、同時に窒素酸化物の混入しないオゾンを発生できることに着目し、二酸

そして、上記両集電極板4、7には導線8、9の一端を夫々連結して図示しない電源装置に連結して3乃至5、7ボルトの直流電圧を印加しするようにしてある。

『発明が解決しようとする問題点』

しかし、上記従来例において、二酸化鉛層2、5は脆弱（特に通気性・通水性を有して陽極側にある二酸化鉛層2は脆性が大きい）であり、かつ導電性の電極としてのポーラス金属板3、6、及び集電極板4、7の併設が必要となり、特に、オゾンの強力な酸化力によって二酸化鉛層2が膨潤・離脱し、性能劣化や発生オゾンの汚染の原因となる欠点を有し、かつ、集電極板4、7が酸化される欠点を有し実用化・普及の大きな妨げとなっている。

なお、触媒の材質、形状に関しては二酸化鉛に

化鉛触媒のごとく不安定かつ汚染の原因となる触媒に代わる触媒で、固形電解質膜に電氣的、温度的ストレスが少なく、長期間間安定して効率的にオゾンを発生できる電解式オゾン発生装置を提供することを目的としたものである。

『問題点を解決するための手段』

上記の目的に沿い、先述特許請求の範囲を要旨とする本発明の構成は前述問題点を解決するために、固形電解質膜を直流電圧を印加した正負の電極で挟み、正極側に水を配送して電解オゾンを発生せしめる装置において、

上記固形電解質膜として、厚み100乃至800ミクロンのフッ素系陽イオン交換膜を使用し、

該固形電解質膜の一面陽極側には50%以上の通孔部を持ち固形電解質膜との接触部は固形白金によって構成されている触媒を兼ねた電極体を、

他面陰極側には50%以上の通孔部を持ち固形電解質膜との接触部は金によって構成されている触媒を兼ねた相手側電極体を重合し、

上記電極体と相手側電極体とは、両電極間に6ないし30ボルトの直流電圧を印加する電源装置に導線を介して連結してなることを特徴とする技術的手段を講じたものである。

『作用』

先ず、何故、水を電気分解するとオゾンが発生するかに関しての定説は現在では必ずしも定かではないが、この種の電解式オゾン発生装置で、陽極側の水の分子から陽イオン、すなわち水素イオンが印加した電気エネルギーによって引き離され、この水素イオンは陰極側に移動して、その結果、陽極側では酸素が発生し、陰極側では水素が発生する作用を呈することは明白である。

によって生成されている狭いイオンチャンネルをイオンが跳躍して通りぬける（ホッピング移動）条件を生成せしむることが目下最適であるということが判明した。すなわち、従来は固形電解質は単に水素イオンを通過して酸素イオンの通過を抑制するもので、この水素イオンの通過は印加した電気エネルギーのみによる作用とされていたが、固形電解質膜の網目状クラスター構造自体が水素イオンの通過性に大きく影響するものであると確信するに至った。同時に、触媒は固形電解質膜の界面において固形電解質の網目状クラスター構造に影響を与え水素イオンの取り込み及び放出に大きな作用を及ぼし、触媒が固形電解質膜のイオンチャンネルのトリガーの役割を果たしていると理解される。

要約するに、本発明においては、陽極側の白金

そして、この酸素発生に際して、酸素発生に必要な電位差よりも高い電位が有ると酸素とともにオゾンが発生することが現象面から確認されており、この現象は、電位が低い場合6電子反応の酸素が発生し、電位が高いと6電子反応の酸素発生とともに2電子反応のオゾンが発生する作用を呈するとされている。また、二酸化鉛や白金等の触媒は6電子反応の酸素発生を押え2電子反応のオゾン発生を助長すべき作用するとされている。

しかし、本発明者が鋭意研究したところ、固形電解質膜を使用し陽極に水を供送してオゾンを生させる場合、固形電解質膜中で固定電荷が不均一分布をとり、いわゆるイオンクラスターを形成した構造が望ましく、陽極の水分子から強力・迅速に水素イオンを引き離すためには、フッ素系陽イオン交換膜のもつ網目状クラスター構造とそれ

と陰極側の金との組合せが固形電解質膜の界面部位での網目状クラスター構造を点弧して、陽極側では水素イオンを取り込み易く、陰極側では放出し安くする作用を呈するものと推考され、実験の結果、陽極に金を使用し同じ膜を使用してもオゾン発生は約1/3以下であり、さらに陽極白金－陰極白金の場合もオゾン発生は約1/2に過ぎず、この作用を立証する結果となった。

『実施例』

次に、本発明の実施例を第1図乃至第3図に従って説明すれば以下の通りである。

図中、1は固形電解質膜で、この固形電解質膜1は従来と同じフッ素系陽イオン交換膜が使用されるが、100乃至800ミクロンの厚みを有するものが使用される。この固形電解質膜1を従来に比較して厚くしたのは、抵抗値を増して高電位

・小電流で運転しようとするもので、従来の電流を大きくして水素イオンの通過を増さんとした思想には根本的に相違するが、必要以上の電流は固形電解質膜1にストレスを加え、イオンクラスターの機能を停止させ、さらには、網目状イオンクラスター構造自体を破壊するものでしかなく、固形電解質膜1は常温の下で0.3アンペア/cm²以上の継続通電を行なうと劣化が大きく、この固形電解質膜1の厚みは後述直流電圧との関係で0.3アンペア/cm²未満の電流値となるように設定することが望ましい。

そして、上記固形電解質膜1の一面陽極側には50%以上の通孔部を持ち固形電解質膜1との接触部は固形白金によって構成されている触媒を兼ねた電極体10を、他面陰極側には50%以上の通孔部を持ち固形電解質膜1との接触部は金によ

あるテフロン板で、このテフロン板11、13で固形電解質膜1と電極体10と相手側電極体12とを外側から圧接保持しているものである。

第2図例は、第1図のものを水槽中に配接した例で、14が水槽であり、この水槽14は水入口15より所定の水面16を保つごとく水が供給されるようになしてある。そして、この水槽14の上部には陽極側ガス出口17と、陰極側ガス出口18とが設けられ陽極側ガス出口17よりはオゾンと酸素の混合気を、陰極側ガス出口18よりは水素を取り出すようになしてある。

第3図例は、上記実施例がガス状オゾンを取り出したが、オゾン水を直接得るためのものである。すなわち、14'が原料水の流路で、水はこの流路14'の上流部19から供給され下流部19'方向に流れるようになしてある。そして、この

構成されている触媒を兼ねた相手側電極体12を重合している。

上記電極体10、相手側電極体12は図示例では金網を使用し、網目によって50%以上の通孔部を設けてなるが、無論夫々の金属板に多数の小孔或はスリット状の通孔部を開穿したものを使用してもよい。なお、上記において固形白金とは、純度の高い白金体をそのままの固体状で使用するもので、メッキやメタリコン加工、金属粉をバインダー結合したもの等を除くことを意味するものである。

そして、上記電極体10と相手側電極体12とは、両電極間に6ないし30ボルトの直流電圧を印加する電源装置20（第1図及び第3図では省略）に導線8、9を介して連結してなる。

なお、第1図において、11、13は通気性の

流路14'には窓孔21が設けられ、この窓孔21を塞ぐように固形電解質膜1が配設され、陽極側の電極体10を流路14'内に位置させ、相手電極体12を流路14'の外に露出させている。この場合、水流中でオゾンは酸素より溶解度が高いから下流部19'の水路長を適当にとることによりオゾンを全量溶解させることが可能である。

なお、具体的な実験例として第1図及び第2図の実施例で、固形電解質膜1に厚さ300ミクロンのフッ素系スルホン酸膜を使用し、電極体10に開口率60%の穴あき白金板、相手電極体12に開口率80%の金製板を使用し厚さ3ミリの多孔テフロン板11、13で圧接し、水槽14中にイオン交換水をいれて運転した。両電極体10、12間に15ボルトの直流を印加したところ、この実施例では電極面積が約20平方センチであ

ったが、約5アンペアの電流が流れ、陽極側ガス出口17から約4%のオゾンを含む酸素が1時間あたり25リッター採取され、オゾン量とすると約2.1g/hとなった。次に相手電極体12に金電極の代わりに陽極と同じ白金電極を使用し同条件で運転したところ、電流値は約4.5アンペアと殆ど変らなかったが、オゾン濃度は約2%と半減した混合ガスが1時間あたり28リッター採取され、オゾン量としては半減に近く1.2g/hに過ぎなかった。さらに陰極側にガラス状炭素触媒とチタン電極を使用したところオゾン発生量は0.6g/hに過ぎず、本発明の組み合わせの高性能を立証した。

『発明の効果』

本発明は上記のごときで、固形電解質膜1の厚みと印加電圧の設定とで、固形電解質膜1を長期

間劣化することなく使用でき、白金の電極体10と金の相手電極体12との使用で、上記荷電条件でも効率的なオゾン発生が確保できる電解式オゾン発生装置を提供することができるものである。

また、本発明装置により発生したオゾンやオゾン水は極めて清浄であり、オゾン発生時の電極よりの汚染物質の発生は殆ど認められず、例えば現在最も汚染度検知機能の高いとされているSIMSによっても汚染は検知できなかった。これはこの発明による発生オゾンが極めて高度の清浄性をもつことであり、例えば、超純水の殺菌、輸血用血液の殺菌など目下産業界のみならず医薬・医療さらにバイオテクノロジー利用などのオゾン利用の新分野で従来発生オゾンに含まれている不純物が障害となって実用出来なかった用途でのオゾン利用が可能となるものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明電解式オゾン発生装置の要部縦断面図、第2図は水槽での使用例縦断面図、第3図は水路でのオゾン水製造に使用した例の断面図、第4図は従来例縦断面図である。

1～固形電解質膜 10～電極体 1
2～相手電極体 20～電源装置

代 理 人

弁 理 士 平 井

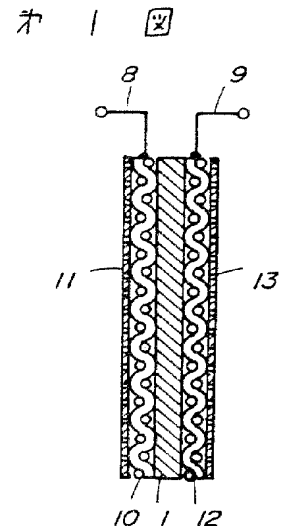


図2

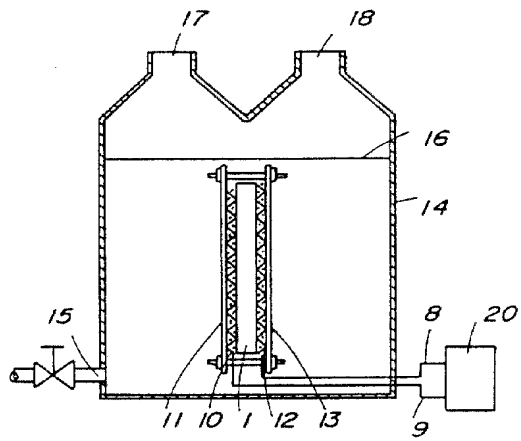


図3

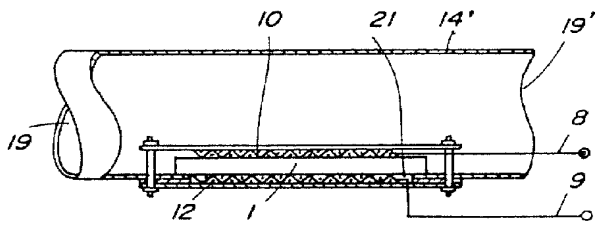


図4

